

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-241076

(43)Date of publication of application : 06.10.1988

(51)Int.Cl.

C09D 3/82

// C08L 83/00

(21)Application number : 62-283736

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 10.11.1987

(72)Inventor : KASHIWAGI EIICHI
NAKAYAMA MUNEO
HASHIMOTO AKIRA
NISHIMURA TOSHIHIRO

(30)Priority

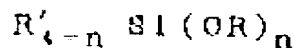
Priority number : 61273018 Priority date : 18.11.1986 Priority country : JP

(54) COATING FLUID FOR FORMING SILICA FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title coating fluid which as excellent heat and moisture resistances and readily forms a thick coating film, by dissolving two or more specified alkoxy silane compounds in an organic solvent and adding water to this solution for hydrolysis.

CONSTITUTION: 100pts.wt. mixture (A) of two or compounds selected from alkoxy silane compounds of the formula (where R' is 1W3C alkyl or phenyl; R is 1W3C alkyl; n is 2W4) (e.g., a mixture of 1mol. pt. monomethyltrimethoxysilane and 1W3mol. pts. tetramethoxysilane) is dissolved in 50W100pts.wt. organic solvent (B) (e.g., ethylene glycol monobutyl ether). This solution is mixed with water (C) in an amount sufficient to provided a molar ratio of C to A of 2W5:1 and hydrolyzed at room temperature of 20W120hr, thus giving the title coating fluid. This coating fluid, diluted with a diluent if required, is applied to a base plate, such as a semiconductor substrate, a glass plate or a ceramic plate, and heat-treated at 250W500° C to give a silica film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平8-3074

(24) (44) 公告日 平成 8 年 (1996) 1 月 17 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 183/00	PMQ			
// C 0 8 L 83/00	LRM			

発明の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願昭62-283736	(71) 出願人	999999999 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(22) 出願日	昭和62年(1987)11月10日	(72) 発明者	柏木 栄一 神奈川県川崎市中原区中丸子605番地
(65) 公開番号	特開昭63-241076	(72) 発明者	中山 宗雄 東京都世田谷区代田4丁目2番28号
(43) 公開日	昭和63年(1988)10月6日	(72) 発明者	橋本 晃 神奈川県横浜市磯子区栗木町474-6
(31) 優先権主張番号	特願昭61-273018	(72) 発明者	西村 俊博 神奈川県川崎市川崎区小田5丁目19番4号
(32) 優先日	昭61(1986)11月18日	(74) 代理人	弁理士 阿形 明
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	審査官	谷口 浩行
		(56) 参考文献	特開 昭59-68377 (J P, A) 特開 昭60-252633 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 シリカ系被膜形成用塗布液

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】一般式

$R'_{1-n}Si(OR)_n$

(式中の R' は炭素数 1~3 のアルキル基又はフェニル基、R は炭素数 1~3 のアルキル基、n は 2~4 の整数である)

で表わされるアルコキシシラン化合物の中から選ばれた少なくとも 2 種を有機溶媒中に溶かし、水を加えて触媒の不存在下に加水分解して成るシリカ系被膜形成用塗布液。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は新規なシリカ系被膜形成用塗布液に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、半導体基板、ガラス板、金属板、セラミックス板などの基板上に

2

シリカ系被膜を形成させるための塗布液に関するものである。

従来の技術

近年、超 LSI 製造技術の発展に伴って、高累積化、高速化、多機能化のための多層配線技術に関する高度の要求がなされるようになってきた。例えば、超 LSI の製造においては、基板上に配線パターン絶縁膜を形成することが必要であるが、この際、基板上に段差を生じ、このような段差を有する基板上に、さらに配線パターンなどを形成しようとすると、この段差により微細配線パターンの正確な形成が妨げられるため、このような段差をなくす平坦化処理が不可欠となつている。

従来、このような基板上の段差をなくす平坦化処理技術としては、例えばアルコールを主体とする有機溶媒中にシラノールを溶解して塗布液を調製し、この塗布液を

10

段差を有する表面に段差の凹部を埋め、かつ全面を覆うべく塗布したのち、熱処理によりシリカ系被膜を形成させて平坦化する、いわゆるスピニンググラス法(SOG塗布法)が、一般に実用化されているが、この方法においては、得られた被膜が完全な無機質であり、信頼性が高い反面、表面の段差を平坦化するには十分な厚膜にした場合、クラックを生じる傾向があるため化学蒸着膜の併用が必要になるという問題がある。

他方、厚膜を形成させる方法として、シリコンラダー系のような有機系材料を用いる方法も知られているが、この方法は、得られる被膜が300~400°C程度の温度で分解しやすく、耐熱性、耐湿性に劣るという欠点を有している。

その他、基板中に水素、酸素、窒素などの残留ガスを含まないように基板を軽く荷電粒子でたたきながら被膜を形成する、いわゆるバイアススパッタリング法も知られており、この方法は微細な部分での平坦化に適しているが、膜の累積過程において、下地基板に損傷を与えるという欠点がある。

発明が解決しようとする問題点

本発明は、このような従来方法の欠点を改良し、なんら障害なしに容易に厚膜を形成することができ、しかも、耐熱性、耐湿性に優れた被膜を与える新規な塗布液を提供することを目的としてなされたものである。

問題点を解決するための手段

本発明者らは、厚膜ができ、かつ耐熱性及び耐湿性に優れた被膜形成用塗布液を開発するために、種々研究を重ねた結果、特定のアルコキシシラン化合物少なくとも2種を、有機溶媒中で、触媒の不存在下、水により加水分解して得られる溶液により、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、一般式



(式中のR'は炭素数1~3のアルキル基又はフェニル基、Rは炭素数1~3のアルキル基、nは2~4の整数である)

で表わされるアルコキシシラン化合物の中から選ばれた少なくとも2種を有機溶媒中に溶かし、水を加えて触媒の不存在下に加水分解して成るシリカ系被膜形成用塗布液を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明塗布液において使用される前記一般式(I)で表わされるアルコキシシラン化合物としては、一般式



及び



(式中のR'及びRは前記と同じ意味をもつ)

で表わされる化合物が挙げられ、具体的にはモノメチルトリメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、モノメチルトリプロポキシシラン、モノエチルトリメトキシシラン、モノエチルトリエトキシシラン、モノエチルトリプロポキシシラン、モノプロピルトリメトキシシラン、モノプロピルトリエトキシシラン、モノプロピルトリプロポキシシラン、モノフェニルトリメトキシシラン、モノフェニルトリエトキシシラン、モノフェニルトリプロポキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジプロポキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジプロポキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシランなどを例示することができる。

本発明塗布液においては、これらのアルコキシシラン化合物は2種以上組み合わせて用いることが必要である。その組合せについては特に制限はなく、任意の組合せを用いることができるが、実用上好ましい組合せとしては、R' Si(OR)₃とR' Si(OR)₂とSi(OR)₄との組合せ、R' Si(OR)₃とSi(OR)₄との組合せ、Si(OR)₄とR'₂Si(OR)₂との組合せを挙げることができる。

塗布液の調製に、Si(OR)₄のみを用いる場合、得られる塗布液の粘性が不足し、1回の塗布ではせいぜい0.4μmの厚さの被膜が得られるにすぎず、厚膜を形成させるには、多数の塗布操作を繰り返さなければならない上に、得られる被膜はクラックが生じたり、基板との密着力が不十分であつたりして、実用に供しえないものとなる。これに対し、該Si(OR)₄に、R' Si(OR)₃やR'₂Si(OR)₂を組み合わせると、加水分解後にまだ有機基が残存するため、得られる塗布液は適度の粘性を有し、1回の塗布でμm又はそれ以上の膜厚を与えることができる上に、クラックの発生がなく、かつ基板との密着性に優れた均一で平坦なシリカ系被膜を形成することができる。

本発明塗布液におけるアルコキシシラン化合物の混合割合については、R' Si(OR)₃、R'₂Si(OR)₂、Si(OR)₄の各化合物において、R' Si(OR)₃1モル当り、R'₂Si(OR)₂0~2モル、Si(OR)₄0.5~5モルが好ましく、またR'₂Si(OR)₂とSi(OR)₄との組合せでは、Si(OR)₄1モル当り、R'₂Si(OR)₂0.2~2モルの割合で用いるのが好ましい。ここでアルコキシシラン混合物中のSi(OR)₄の量が多くなると形成される被膜は厚膜とならず、また被膜にクラックが生じやすくなるため好ましくない。一方、R' Si(OR)₃やR'₂Si(OR)₂が多くなると耐熱性、耐湿性に優れた被膜を得ることができず、実用上好ましくない。

本発明塗布液において、実用上特に好ましいアルコキシシラン化合物の組合せとしては、モノメチルトリメトキシシラン1モル部とテトラメトキシシラン1~3モル部との組合せを挙げることができる。

本発明塗布液においては、前記のアルコキシシラン化合物2種以上を有機溶媒中で加水分解するが、この際に使用する有機溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールのような一価アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールのような多価アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテルのようなエーテル類、酢酸、プロピオン酸のような脂肪酸などを挙げることができるが、これらの中で一価アルコール、多価アルコール及びエーテル類が好適である。これらの有機溶媒はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ

て用いてもよく、また、その使用量については、通常アルコキシシラン化合物100重量部当たり、50~100重量部の割合で用いられる。

本発明塗布液において用いられる前記一般式(1)で表わされるアルコキシシラン化合物は、単独でも加水分解できることは知られているが、本発明塗布液の調製では、前記一般式(1)で表わされるアルコキシシラン化合物の少なくとも2種を組み合わせ、前記有機溶媒中で加水分解することが必要である。前記一般式(1)で表わされる化合物を単独で加水分解したものを混合して

得られる溶液を、シリカ系被膜形成用塗布液として被膜を形成した場合には、該被膜は白濁しやすい上、むらを生じるため好ましくない。

また、本発明塗布液の調製の際の加水分解は、触媒の不存在下で行われることを特徴とし、従来慣用的に使用されている加水分解用触媒を用いることなく、水のみによつて行うことが必要である。この場合、アルコキシシラン化合物の混合物を含む有機溶媒中に、該アルコキシシラン化合物の混合物の合計モルに対し2~5倍モル量の水を加え、かきまぜながら、室温下で加水分解させる。この反応は通常20~120時間程度で完了する。また、80℃を超えない加熱温度で、アルコキシシラン化合物の混合物を含む有機溶媒に水を滴下して反応させることにより、短い反応時間で反応を完了させることもできる。

このようにして調製された塗布液は、このままでも使用できるが、塗布液中の固形分濃度(近似的には塗布液中の SiO_2 換算濃度)の調整のため、希釈溶媒で希釈してから使用してもよい。この場合の希釈溶媒としては、前記した有機溶媒の他に、例えばアセトン、メチルエチル

ケトン、アセチルアセトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルのようなエステル類などを挙げることができる。これらの希釈溶媒は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明塗布液は、例えば半導体基板、ガラス板、金属板、セラミックス板のような基板上に、スピンナー法、ロールコート法、浸せき引き上げ法、スプレー法、スクリーン印刷法、刷毛塗り法などで塗布し、250~500℃程度の温度で熱処理することにより、耐熱性、耐湿性の優れた平滑で均一なシリカ系被膜を形成させることができる。

発明の効果

本発明塗布液は、安定性が良好である上に、1回の塗布で膜厚1 μm 又はそれ以上の、耐熱性及び耐湿性に優れた被膜を与えることができるという利点があり、しかもこのようにして形成された被膜は化学蒸着膜やアルミニウム配線に対し良好な親和性を示すので、超LSI製造の段差平坦化剤、多層レジスト法における中間マスク剤、アルミニウムドライエッチングにおける吸光層及びマスク層形成剤として好適である。

実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

モノメチルトリメトキシシラン136g(1モル)とテトラメトキシシラン152g(1モル)を混合し、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル220gに加えかきまぜる。次に純水108g(6モル)をゆつくり滴下させたのち、約6時間かきまぜ、その後室温で5日間静置させて得られる溶液を都塗液とした。この塗布液の固形分濃度、すなわち塗布液を蒸発乾固することによつて得られる固形分の塗布液に対する濃度(近似的には、塗布液中の SiO_2 換算濃度)は20重量%であつた。

この塗布液を、4インチシリコンウエハー上にスピンナーにより2000rpmで60秒間回転塗布し、450℃で30分間熱処理したところ膜厚1.0 μm のクラックやピンホールのない均一な被膜が形成された。

実施例2

モノメチルトリメトキシシラン136g(1モル)とテトラメトキシシラン304g(2モル)を混合し、プロピレングリコールモノn-プロピルエーテル278gに加えかきまぜる。次に純水198g(11モル)をゆつくり滴下させたのち、約6時間かきまぜ、その後室温で5日間静置させて得られる溶液を塗布液(固形分濃度20重量%)として使用した以外は、すべて実施例1と同様な操作により被膜を形成させたところ膜厚1.0 μm のクラックやピンホールのない均一な被膜が得られた。

実施例3

モノメチルトリメトキシシラン136g(1モル)とテトラメトキシシラン456g(3モル)を混合し、n-ブチル

アルコール354gに加えかきまぜる。次に純水270g(15モル)をゆつくり滴下させたのち、約6時間かきまぜ、その後室温で5日間静置させて得られる溶液を塗布液(固形分濃度20重量%)として使用した以外は、すべて実施例1と同様の操作により被膜を形成させたところ膜厚1.1 μ mのクラックやピンホールのない均一な被膜が得られた。

実施例4

4インチシリコンウエハー上に気相形成法によりSiO₂被膜を0.7 μ mの膜厚で形成させ、次いで通常のホトリソグラフィ法により該SiO₂被膜をパターニングすることで、シリコンウエハー上に0.7 μ mの段差を有する基板を作成した。

上記基板上に実施例1で調製した塗布液を、4000rpmで60秒間スピンナーにより回転塗布したところ、その塗膜は段差を完全に埋めその表面は平坦化されていた。次いで、450°Cで30分間の熱処理によりクラックやピンホールのない均一な被膜が形成された。

実施例5

ジメチルジメトキシシラン120g(1モル)とモノメチルトリメトキシシラン136g(1モル)とテトラメトキシシラン152g(1モル)を混合し、ブチルアルコール300gに加えかきまぜる。次に純水162g(9モル)をゆつくり滴下させたのち、約5時間かきまぜ、その後室温で5日間静置させて得た溶液に、ブチルアルコールを加えて、固形分濃度を15重量%に調整して塗布液とした。

この塗布液を、4インチシリコンウエハー上にスピンナーにより200rpmで30秒間回転塗布し、430°Cで60分間熱処理したところ、膜厚1.0 μ mのクラックやピンホールのない均一な被膜が形成された。

実施例6

ジメチルジエトキシシラン74g(0.5モル)とモノフェニルトリメトキシシラン198g(1モル)とテトラプロポキシシラン264g(1モル)を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル500gに加えかきまぜる。次いでこの混合液を60°Cに保ちながら、純水180g(10モル)をゆつくり滴下させたのち、約6時間かきまぜ、その後室温で4日間静置させて得た溶液に、プロピルアルコールを加えて、固形分濃度を10重量%に調整して塗布液とした。

この塗布液をガラス基板に引き上げ速度30cm/minで浸せき法により塗布し、450°Cで60分間熱処理したところ、膜厚1.5 μ mのクラックやピンホールのない均一な被膜が形成された。

実施例7

モノエチルトリメトキシシラン150g(1モル)とテトラエトキシシラン416g(2モル)を混合し、プロピルアルコール500gに加えかきまぜる。次いで純水162g(9モル)をゆつくり滴下させたのち、約6時間かきまぜ、そ

の後室温で5日間静置させて得た溶液に、エチレングリコールモノメチルエーテルを加えて固形分濃度を17重量%に調整して塗布液とした。

この塗布液を4インチシリコンウエハー上にスピンナーにより2000rpmで30秒間回転塗布し、400°Cで分間熱処理したところ、膜厚1.2 μ mのクラックやピンホールのない均一な被膜が形成された。

実施例8

モノメチルトリエトキシシラン178g(1モル)とテトラメトキシシラン456g(3モル)を混合し、エチレングリコールモノメチルエーテル400gに加えかきまぜる。次いでこの混合液を60°Cに保ちながら、純水216g(12モル)をゆつくり滴下させたのち、約5時間かきまぜ、その後室温で5日間静置させて得た溶液に、メチルアルコールを加えて固形分濃度10重量%に調整して塗布液とした。

この塗布液をガラス基板に引き上げ速度30cm/minで浸せき法により塗布し、450°Cで60分間熱処理したところ、膜厚1.0 μ mのクラックやピンホールのない均一な被膜が形成された。

実施例9

実施例1~3及び5~8で調製されたシリカ系被膜形成用塗布液の耐熱性を調べるため、それぞれの塗布液を150°Cで20分間乾燥して得られた乾燥物を、熱重量分析器を使用し、1分間に5°Cという昇温速度で連続加熱し、重量変化を生ずる温度を測定したところ、いずれの乾燥物も550°Cの温度以下では全く重量変化のないことが確かめられ耐熱性に優れたシリカ系被膜が形成できることが確認された。

30 比較例1

モノメチルトリエトキシシラン272g(2モル)を、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル200gに加えかきまぜる。次に純水108g(6モル)をゆつくり滴下させたのち、約6時間かきまぜ、その後室温で5日間静置させて得られる溶液を塗布液(固形分濃度20重量%)として使用した以外は、すべて実施例1と同様に操作により被膜を形成させたところ、膜厚は0.5 μ mであつた。また、実施例9と同様にして耐熱性を調べたところ、耐熱性に劣るものであつた。

40 比較例2

テトラメトキシシラン304g(2モル)を、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル300gに加えかきまぜる。次に純水144g(8モル)をゆつくり滴下させたのち、約6時間かきまぜ、その後室温で5日間静置させて得られる溶液を塗布液(固形分濃度20重量%)として使用した以外は、すべて実施例1と同様な操作により被膜を形成させたところ、膜厚は0.4 μ mで、被膜にはクラックが確認され、実用性のない被膜であつた。

【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条の規定による補正

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成11年（1999）8月9日

【公告番号】特公平8-3074

【公告日】平成8年（1996）1月17日

【年通号数】特許公報8-77

【出願番号】特願昭62-283736

【特許番号】2138661

【国際特許分類第6版】

C09D 183/00 PMQ

// C08L 83/00 LRM

【手続補正書】

1 「特許請求の範囲」の項を「1 一般式

$R'_n Si(OR)_n$

（式中のR'は炭素数1～3のアルキル基又はフェニル基、Rは炭素数1～3のアルキル基、nは2～4の整数である）

で表わされるアルコキシシラン化合物の中から選ばれた少なくとも2種を有機溶媒中に溶かし、水を加えて触媒の不存在下に加水分解して成る、半導体基板表面の平坦化のためのシリカ系被膜形成用塗布液。」と補正する。

2 第1欄14～15行「半導体基板……基板上」を「半導体基体上」と補正する。

3 第3欄40行「加水分解して成る」を「、焼成により半導体基板上にシリカ系被膜を形成するための」と補正する。

4 第6欄6～7行「半導体基板……基板上に、」を「半導体基板上に」と補正する。

5 第6欄18～21行「を示す……である。」を「を示す。」と補正する。